

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-145559

(43) 公開日 平成6年(1994)5月24日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/00	P P K	6904-4 J		
C 0 8 G 59/40	N J V	8416-4 J		
C 0 8 L 75/06	N G J	8620-4 J		
C 0 9 D 123/02	P E P	7107-4 J		
163/00	P K K	8830-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-327406	(71) 出願人	000229597 日本パーカライジング株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)11月12日	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大平町2丁目6番3号
		(72) 発明者	森田 良治 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内
		(72) 発明者	古山 治 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 山本 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水系潤滑性塗料組成物

(57) 【要約】

【目的】 加工性及び防錆性に優れた水系潤滑性塗料組成物を提供する。

【構成】 ビスフェノール型骨格、エステル骨格およびカルボキシル基を有しかつ平均分子量が3000以上の水分散性のエーテル・エステル型ウレタン樹脂(a)と、水溶性又は水分散性のエポキシ樹脂(b)と、融点70～160℃、かつ平均粒径が0.1～7.0μmであるポリオレフィンワックス(c)と平均粒径が3～30μmであるシリカ(d)とを含有し、(a)と(b)の合計量が全固形分(e)に対する固形分重量比で0.50:1～0.85:1であり、(c)の(e)に対する固形分重量比が0.03:1～0.30:1であり、かつ(d)の(e)に対する固形分重量比が0.10:1～0.40:1である水系潤滑性塗料組成物。

【効果】 潤滑性、加工性、耐食性、溶接性、耐汚染性、及び耐薬品性に優れた特性を有する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ビスフェノール型骨格、エステル骨格およびカルボキシ基を有しかつ平均分子量が3000以上の水分散性のエーテル・エステル型ウレタン樹脂と、

(b) 水溶性又は水分散性のエポキシ樹脂と、

(c) 融点が70～160℃、かつ平均粒径が0.1～7.0μmであるポリオレフィンワックスと、及び

(d) 平均粒径が3～30μmであるシリカとを含有し、(a)と(b)の合計量が全固形分(e)に対する固形分重量比で0.50:1～0.85:1(重量、以下同じ)であり、(c)の(e)に対する固形分重量比が0.03:1～0.30:1であり、かつ(d)の(e)に対する固形分重量比が0.10:1～0.40:1であることを特徴とする水系潤滑性塗料組成物。

【請求項2】 エーテル・エステル型ウレタン樹脂(a)のポリエステル骨格に対するポリエーテル骨格の重量比率が、1:9～7:3であり、かつ前記ウレタン樹脂の酸価が10～50である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 エポキシ樹脂(b)は、グリコール骨格またはビスフェノール型骨格を有するタイプであって、(a)のカルボキシ基に対する反応比率が20～100%(当量)となるように(b)を配合した請求項1記載の組成物。

【請求項4】 ポリオレフィンワックス(c)は、ケン化価が30以下または0であり、かつ分岐を有する構造である請求項1記載の組成物。

【請求項5】 水系潤滑塗料組成物は、さらに付加エチレンオキサイドのモル数が20以下または0のアセチレングリコール・アルコール型界面活性剤を、水系潤滑塗料組成物に対し0.05～0.5%(重量)含有する請求項1記載の組成物。

【請求項6】 水系潤滑塗料組成物は、さらにエーテルおよびウレタン骨格を有するニュートニアタイプの増粘剤を、水系潤滑性塗料組成物の樹脂固形分に対し0.01～0.2%(重量)含有する請求項1記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、加工性及び防錆性に優れた水系潤滑性塗料組成物に関するものである。

【0002】

【従来技術】 従来、冷延鋼板または亜鉛系めっき鋼板は、例えば家電、自動車、建材等の加工組立メーカーで多用されているが、少なからずプレス成形等の成形加工が行われた後、塗装組立が行われている。素材によっては成形加工が不十分なものもあり、成形加工の工程で、プレス油に代表される潤滑剤を塗布し、目的とする成形加工性を達成している。但し、その後塗装組立を行う場合には、塗布した潤滑剤が脱脂工程で除去できるものでなければならない。

2

【0003】 近年、省工程化、コスト低減、作業環境改善の目的で、プレス油を使用せずに予めワックス系潤滑剤を板表面に塗布した鋼板が製造されている。しかし、ワックス系潤滑剤は、次工程の脱脂工程で除去が必要であり、プレス環境についても、プレス油の場合より改善されるが良好とは言えない。このため、さらに適切な潤滑面を有した機能性表面処理鋼板が開発されている。この鋼板は、潤滑性の良好な有機樹脂を主成分とした組成物の薄膜が塗布されたもので、プレス油などの潤滑剤の塗布を必要とせず成形加工が可能で、かつその後の脱脂工程および塗装下地処理を必要としない表面処理鋼板である。

【0004】 この機能性表面処理鋼板にかかわる従来の技術として、(1)特公昭63-25032、(2)特開昭62-289274、(3)特開昭61-227178、特開昭61-227179、特開昭61-231177、特開昭61-279687、特開昭62-33781、(4)特開昭60-103185、(5)特開昭63-83172、(6)特開平2-124997で開示されている技術であるので、以下に概説する。

【0005】 (1)は水溶性または水分散性の有機樹脂、アルコキシシラン化合物およびシリカからなる有機-無機複合体反応物と潤滑剤を主成分とする潤滑性塗膜形成用水系組成物に関するものであるが、有機-無機複合体反応物の皮膜は可とう性が劣るため、潤滑成分を含有しても高速成形加工には皮膜が追従せず潤滑性が不十分である。(2)はウレタン系樹脂および二酸化珪素の複合物質または混合物質を主成分とする皮膜層に関するものであるが、この成分系の皮膜では本発明者らが目標とした高潤滑性は達成できなかった。(3)は潤滑剤として黒鉛または二硫化モリブデンの無機固体潤滑剤あるいは潤滑油との混合系を選定しているが、動摩擦係数が0.1以上であり強度の成形加工には不十分である。

(4)は2層クロメート処理鋼板に関するものであるが、ベース樹脂であるウレタン変性のビスフェノールA型エポキシ樹脂の可とう性はウレタン変性により大きく向上するが可とう性に不十分であり、潤滑成分を含有しても高速成形加工には皮膜が追従せず潤滑性が不十分である。(5)はエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂およびアクリル樹脂から選ばれる有機樹脂と硬化剤成分からなる樹脂組成物に潤滑性物質を配合する組成物に関するものであるが、この樹脂組成物ベースで達成される加工性では、本発明者らが目標とした強度の成形加工は不十分である。(6)は下地は樹脂系の処理が行われている複層皮膜処理であり、加工性は良好であるが耐食性が本発明より劣る。また処理工程が複雑であるので、本発明の1種類の表面処理剤で達成されるものとは異なる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 前記従来技術の概説に示す通り、強度の成形加工性と耐食性の両者を同時に満

足するものは得られていない。また、潤滑性塗料の塗布作業環境改善のため、溶剤ベースの処理剤を水系化して欲しいとの要望が非常に強い。本発明はこれらの問題点を解決するため潤滑性塗料の組成の検討を行い、強度の成形加工性すなわち優れた潤滑性を有しかつ耐食性、溶接性、耐薬品性に優れた機能性表面板用の水系潤滑性塗料組成物を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、強度の成形加工性と耐食性の双方の性能を同時に満足する水系潤滑性塗料組成物について、鋭意研究を重ねた結果、下記の組成物が前記性能を発揮することを見い出して本発明を成すに至った。すなわち、本発明は、(a)ビスフェノール型骨格、エステル骨格およびカルボキシル基を有しかつ平均分子量が3000以上の水分散性のエーテル・エステル型ウレタン樹脂と、(b)水溶性又は水分散性のエポキシ樹脂と、(c)融点が70～160℃、かつ平均粒径が0.1～7.0μmであるポリオレフィンワックスと、及び(d)平均粒径が3～30μmであるシリカとを含有し、(a)と(b)の合計量が全固形分(e)に対する固形分重量比で0.50:1～0.85:1(重量、以下同じ)であり、(c)の(e)に対する固形分重量比が0.03:1～0.30:1であり、かつ(d)の(e)に対する固形分重量比が0.10:1～0.40:1であることを特徴とする水系潤滑性塗料組成物を提供する。

【0008】以下本発明の構成を詳細に説明する。本発明の第一の特徴は、ベース樹脂として適切な種類の樹脂を一定重量比で配合させることにある。樹脂としては、密着性、伸び、せん断強度、耐食性、耐摩耗性、耐薬品性のバランスの取れた成分にする必要がある。これらの性能を満足するためには、本発明の樹脂の組合せ使用が好ましいのである。本発明者らは、既にウレタン樹脂とエポキシ樹脂を配合しかつ特定のワックスを配合することにより強度の加工性と耐食性を得ることを達成していたが、さらに鋭意研究の結果、ウレタン樹脂の構造を特定することにより、特に優れた性能を発揮することを見い出した。

【0009】高加工性と高耐食性を達成するためには、塗膜が均一でありかつ密着性が優れていることが前提であり、かつ強度と伸びのバランスが取れていることが重要である。分子量の大きいウレタン樹脂と、エポキシ樹脂とを併用することで、低分子量同士の樹脂の架橋によってできた膜より基本的な物性を制御しやすく、かつ塗膜量が0.3～6g/m<sup>2</sup>の薄膜でも、均一物性が得られ易いことを見いだした。なお、低分子量のウレタン樹脂とは、各種イソシアネート系の架橋剤を含む種類の物である。樹脂として、分子量3000以上の耐摩耗性に優れたウレタン樹脂と密着性または膜強度の向上に優れたエポキシ樹脂を配合した樹脂系の組合せが特に高加工

性と耐食性等の諸特性を発揮するのに適したベース樹脂である。

【0010】本発明のウレタン樹脂は、分子量が3000以上でビスフェノール型骨格とエステル骨格を有しかつカルボキシル基を有する水分散性のエーテル・エステル型ウレタン樹脂(a)で、エポキシ樹脂(b)は、グリコール骨格またはビスフェノール骨格を有するタイプであって、(a)のカルボキシル基に対する反応比率(x)が20～100%(当量)になるように配合されたものである。本発明の高分子ウレタン樹脂を使用することで薄膜での均一成膜性が得られ本発明の目的は達成されるが、より好ましくは塗膜の伸びが100%以上でかつ抗張力が100kg/cm<sup>2</sup>以上になる樹脂を適用すれば、最高の高加工性が得られる。

【0011】一般的にウレタン樹脂の物性の制御は、ハードセグメントとソフトセグメントのバランスおよび架橋密度によって行われているため、構成される骨格およびイソシアネートの種類によって、広範な特性が制御できる。本発明に使用されるウレタン樹脂の伸びと抗張力の調整は、可とう性を示すエステル骨格と強靱性を示すエーテル骨格およびウレタン結合部の含有量で制御され、後者の含有量が増えれば、伸びは小さいが抗張力の高い強靱な特性が得られる。特に優れた潤滑特性を発揮させるためには、本発明の樹脂物性と同程度の数値を有するポリエステル骨格単独のウレタン樹脂より、ポリエステル骨格とエーテル成分がビスフェノール骨格を有するものが特に優れた性能を示す。同程度の樹脂物性でビスフェノール骨格を有するものが潤滑特性に優れることは、樹脂の伸びおよび強度だけでなく素地との密着性が潤滑性の大きな要因であることから容易に推察される。ポリエーテル骨格とポリエステル骨格の重量比率が、1:9～7:3(0.11:1～2.33:1)の範囲が好ましい。ポリエーテルの比率が上記範囲より多い場合、強靱であるが伸びの小さいため高度の成形加工性に劣る。

【0012】エーテルおよびエステルのポリオールをイソシアネートで分子量3000以上に高分子化させたウレタン樹脂系は、加熱により自己成膜するが、塗膜性能としてさらに加工性、耐薬品性および耐食性を向上させる方法として、反応性の官能基(水酸基、エポキシ基など)を有するエポキシ樹脂を配合して加熱架橋させて機能性を向上させる方法がある。この方法が、ウレタン樹脂のエポキシ変性を行った変性物単独の成膜方法より加工性、耐食性、耐薬品性の大幅な向上が図れることを新たに発見した。この架橋反応は組み合わせられた樹脂系だけでも進行するが、必要によって硬化剤と呼ばれるイソシアネート化合物またはアミノ化合物などを配合しても構わない。

【0013】本発明に使用するウレタン樹脂骨格のポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、ブ

ロビレングリコール、ビスフェノールAなどの低分子グリコール類にエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどを付加したポリオール、ポリオキシテトラメチレングリコールなどが挙げられるが、特にビスフェノールA骨格を有するポリエーテルポリオールが好適である。ポリエステルポリオールとしては、低分子グリコール類と2塩基酸との脱水縮合反応によって得られるポリエステル類およびε-カプロラクタムなどのラクタム類を低分子グリコールの存在下で開環重合したラクタムポリオール類が挙げられる。

【0014】ウレタン樹脂のエステル骨格とエーテル骨格を結合させるイソシアネート基としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートの単量体、2量体、3量体、およびそれらとポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールなどとの反応物、およびそれらの水素添加誘導体である脂環族イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂環族、および脂肪族イソシアネートの単量体、2量体、3量体とポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールなどとの反応物、およびそれらの混合物も使用できる。配合量は、使用するポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよび後述するカルボキシル基導入成分の分子量と比率によるが、NCO換算でウレタン樹脂の5〜20重量%が、樹脂物性として最適の加工性を得られる。

【0015】カルボキシル基は、自己乳化するための官能基であると共に金属表面との密着性に大きな寄与をする。カルボキシル基の導入成分としては、2個以上のヒドロキシル基、またはアミノ基と1個以上のカルボキシル基を含む化合物であり、2, 2-ジメチロールプロピオン酢酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロールペンタン酸などのジヒドロキシカルボン酸やリジン、アルギニンなどのジアミノカルボン酸類が挙げられる。これらから選ばれるカルボキシル基化合物は、前記ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールとの組合わせでイソシ\*

エポキシ固形分重量 (g)

1/56

= ウレタン樹脂のAV値×—— エポキシ当量×ウレタン樹脂配合重量

1000

(g)

【0020】本発明で配合されるエポキシ基はカルボキシル基と架橋するため、密着性に寄与するカルボキシル基は反応相当分なくなるが、エポキシ基の開環によりOH基が生ずるため密着性は確保される。また、エポキシ樹脂の配合により、耐食性も大きく向上する。分子量が3000未満のウレタン樹脂と上記エポキシ樹脂の組合せでは、安定して高加工性が達成されない。また、分子

\*アネート化合物で高分子化される。この方法により、本発明で使用する分子量が3000以上のカルボキシル基を有するエーテル・エステル型ウレタン樹脂ができる。

【0016】前記のウレタン樹脂を水に分散する方法としては、カルボキシル基をアンモニア、トリメチルアミン等のアルカリで中和して自己乳化する方法、または乳化剤を用いてエマルジョン分散する方法が挙げられる。作業環境対策としては、水系化以前のウレタン製造工程中に含有する溶剤を回収して、最終的に無溶剤タイプの水分散体を得ることが最も好ましい。カルボキシル基の量は、ウレタン固形分当りの酸価で10〜50であることが適切である。10未満の場合、密着性が不十分で加工性および耐食性が劣る。50を超える場合、耐水性、耐アルカリ性が劣るため耐食性が低下する。

【0017】反応性の官能基（水酸基、エポキシ基など）を有するエポキシ樹脂の配合量としては、好ましくはエポキシ樹脂中のエポキシ基のウレタン樹脂中のカルボキシル基に対する反応比率 (x) が20〜100% (当量) になるように配合するのが適切である。xが20%未満では配合効果が乏しく、100%を超える量ではエポキシ樹脂が可塑剤的役割となるため高度の加工性が低下する。なお、エポキシ樹脂は、耐薬品性、耐食性向上効果が大きい。エポキシ樹脂にビスフェノールA型骨格を有する構造の物を用いると、密着性および耐食性向上効果が特に大きい。環境対策として無溶剤タイプおよび塗膜性能低下を防ぐため無乳化剤タイプが必要であるときは、グリコール骨格で親水性を付与することにより水溶性エポキシ樹脂を得ることができる。

【0018】ウレタン樹脂の酸価に応じてエポキシ樹脂の配合量を決定する必要があり、その計算方法は、次の通りである。ウレタン樹脂のカルボキシル基とエポキシ樹脂のエポキシ基が当量で反応するとして、所定の酸価 (AV) を有するウレタン樹脂に対し、100%の反応をするためのエポキシ樹脂の必要量を求めた式が次式である。

【0019】

【数1】

量3000以上のウレタン樹脂単独の成膜では、高度の加工性および耐食性が得られない。

【0021】本発明の水系潤滑塗料組成物のウレタン樹脂 (a) とエポキシ樹脂 (b) の合計重量は、全固形分 (e) に対する固形分比  $[(a+b)/e]$  で0.50:1〜0.85:1の範囲が適切である。比が0.50未満および0.85を超える場合、耐食性と加工性が

不十分である。

【0022】しかし、これらの樹脂系皮膜のみでは目的の加工性を達成することはできないため、潤滑添加物の併用が必要となる。潤滑添加物としては、公知のフッ素系、炭化水素系、脂肪酸アミド系、エステル系、アルコール系、金属石鹸系および無機系等の滑剤が挙げられる。加工性向上のための潤滑添加物の選択基準としては、添加した滑剤が成膜した樹脂膜に分散して存在するよりも樹脂膜表面に存在するような物質を選択するのが、成型加工物の表面と金型の摩擦を低減させ潤滑効果を最大限発揮させる点から必要である。即ち、滑剤が成膜した樹脂膜に分散して存在する場合、表面摩擦係数が高く樹脂膜が破壊されやすく粉状物質が剥離堆積してパウダリング現象と言われる外観不良および加工性低下を生じる。樹脂膜表面に存在するような物質としては、樹脂に相溶せずかつ表面エネルギーの小さいものが選ば

れる。

【0023】本発明者らが検討した結果、融点が70～160℃で、平均粒径が0.1～7.0μmであるポリオレフィンワックスを使用すると、加工性が大きく向上し加工後の耐食性および耐薬品性等の性能も良好にすることが判った。このワックスとしては、パラフィン、マイクロクリスタリンまたはポリエチレン等の炭化水素系のワックスが挙げられる。成形加工時には、素材の変形熱と摩擦熱によって皮膜温度が上昇するため、ワックスの融点は70～160℃が適切であり、融点が70℃未満では加工時に軟化溶解して固体潤滑添加物としての優れた特性が発揮されない。また、160℃を超える融点のものは、硬い粒子が表面に存在することとなり摩擦特性を低下させるので高度の成形加工性は得られない。

【0024】好ましくは、ポリオレフィンワックスのケン化価としては、30以下または0であり、かつ分岐構造を有する低密度のものを使用することが高度の加工性を得ることができる。ケン化価が30を超えるものは、極性が大きく樹脂に相溶しやすいため、成膜時に樹脂表面に存在しにくくなるため、高度な加工性能レベルが必要な場合には適切とは言えない。特に好ましいのは、樹脂との相溶性のより小さいエステル結合を持たないケン化価が0のワックスである。

【0025】これらのワックスの平均粒径は、0.1～7.0μmが適切である。平均粒径が7.0μmを超えるものは、固体化したワックスの分布が不均一となるため好ましくない。また、0.1μm未満の場合は、加工性が不十分である。潤滑添加物(c)の量は、潤滑性塗料組成物の全固形分重量(e)に対して固形分比で0.03:1～0.30:1添加する。比が0.03未満の場合、加工性向上効果が小さく、0.30を超える量では、加工性および耐食性が低下する。ワックス粒子の形状としては、真球状のものが高度の加工性を得るためにはより好ましい。

【0026】その他の添加物として、耐食性の向上のためシリカ(c)を全固形分(e)に対する比で0.10:1～0.40:1添加する。シリカ(SiO<sub>2</sub>)の添加により、耐食性の大幅な向上および加工性の向上効果がある。10%未満の場合耐食性および加工性の向上効果が小さく、40%を超える量では樹脂のバインダー効果が小さくなり耐食性が低下すると共に樹脂の伸びと強度が低下するため加工性が低下する。シリカの平均粒径については、3～30μmが適切である。平均粒径が30μmを超える場合及び30μm未満の場合、より高度の加工性および耐食性が得られない。シリカの種類としては、液相コロイダルシリカおよび気相シリカがあるが、本発明では特に限定するものではない。また、溶接性の向上のために導電性物質または意匠性向上のため着色顔料を添加することもある。また、沈降防止剤、レベリング剤、増粘剤など各種添加剤を添加することもできる。

【0027】本発明は水系の塗料であるため、被塗面に所定量塗布を行う場合、溶剤系に比較して表面張力が高いため表面濡れ性が劣り、均一な塗布性が得られない場合がある。高度の加工性および耐食性等の性能を確保するためには、被塗表面に均一な塗布が行われることが不可欠である。このため、濡れ剤または増粘剤を配合添加することが公知である。濡れ剤としては、表面張力を低下させるフッ素系、シリコン系等の公知の表面張力を低下させる界面活性剤が挙げられる。本発明では、これらの化合物の中で付加エチレンオキシドのモル数が20以下または0のアセチレングリコール・アルコール型界面活性剤(f)を、水系潤滑塗料組成物に対し0.05～0.5%（重量）含有することが特に好ましいことを見いだした。配合量が0.05%未満では、添加効果が小さく、0.5%を超える量では、濡れ性向上効果が飽和する。なお、アセチレングリコール・アルコール型界面活性剤は、濡れ速度が大きくかつ消泡効果を同時に有する事が特徴である。一方、フッ素系およびシリコン系の界面活性剤は、表面張力低下能力は優れているが、濡れ速度は小さく、消泡性に劣りかつ上塗り塗装密着性も劣るため適切でない。

【0028】また、増粘剤(g)は、被塗面のはじき箇所に対して濡れ剤だけでは十分な表面被覆性が確保できない場合又はロールコーターに代表される塗布方法で塗膜厚が確保されない場合の対策として添加することがある。本発明の塗料は、通常、高速で被塗物に塗布されるため、セルローズ系に代表されるチクソタイプの増粘剤では、高速ずり応力を受ける塗工条件では効果が小さい。このような塗工条件では、ニュートニアタイプの増粘剤が適切であることは公知である。本発明に使用する増粘剤としては、分子量が1000～2000のエーテル・ウレタン骨格を有する増粘剤が特に好ましい。この増粘剤は、本発明塗料のベース樹脂であるウレタン樹

脂骨格と相溶性があるため会合性のニュートニア増粘挙動を示し、少量の添加量で有効な効果を示す。通常、塗料に添加剤を配合する場合、本来の性能を低下させることが多いが、この増粘剤は加水分解が起こりにくい骨格のため塗膜中に残存した場合の影響が非常に小さいことが特徴である。添加量は、水系潤滑性塗料組成物の樹脂固形分に対し0.01~0.2%（重量）であり、通常、塗工条件により決定される。配合量が0.01%未満では増粘効果が小さく、0.2%を超える量では粘度が大きくなりすぎるため、塗工性に支障が生じることおよび高度の加工性と優れた耐食性が低下するため好ましくない。

【0029】前記の潤滑性塗料組成物を塗布する素材は、冷延鋼板または亜鉛めっき鋼板が挙げられる。また、耐食性をより向上させるために下地処理を行うことが有効であり、この場合公知のクロメート処理またはリン酸亜鉛処理が適切である。これらの下地皮膜の上に当該潤滑性塗料を塗布して、加工性、耐食性および溶接性等の性能を加味し、0.3~6g/m<sup>2</sup>の皮膜を形成させるのが好ましい。

#### 【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例とともに挙げ、本発明を具体的に説明する。

#### 1. 試験片の作成

##### (1-1) 供試材

市販の板厚=0.8mmの両面電気亜鉛めっき鋼板（E G；目付け量=20/20（g/m<sup>2</sup>））を供試材として使用した。

##### (1-2) 脱脂処理

供試材をシリケート系アルカリ脱脂剤のファインクリーナー4336（日本パーカライジング（株）製）で脱脂処理をした。（濃度=20g/l、温度=60℃、2分スプレー）

##### (1-3-1) 下地クロメート処理

クロメート皮膜形成は、ジnkロム3367（日本パーカライジング（株）製）でスプレー処理し水洗後220℃の雰囲気温度（鋼板到達板温=100℃）で10秒間乾燥した。クロム付着量は、50mg/m<sup>2</sup>である。

##### (1-3-2) 下地リン酸亜鉛処理

リン酸亜鉛皮膜形成は、バルボンドL3020（日本パーカライジング（株）製）で浸漬処理を行い水洗後風乾した。皮膜重量は、1.9g/m<sup>2</sup>である。

##### (1-4) 潤滑性塗料組成物の塗布

表1に示す潤滑性塗料組成物をパーコーターで塗布し、260℃の雰囲気温度（鋼板到達板温=160℃）で30秒間乾燥した。

#### 【0031】2. 塗装板性能試験

##### (2-1) 加工性

標準として、115mmφの直径のブランク板を使用し、ポンチ径=50mmφ、しわ押え圧=3.0T o 50

n、深絞り速度=30m/分の条件で高速円筒深絞り試験を実施した。このときの限界絞り比は、2.30である。なお、絞り抜けの場合、5mmφづつ大きいブランク径のもので試験した。

＜評価基準＞ ◎=絞り抜け、絞り比が、2.40も絞り抜け

○=絞り抜け、円筒部の皮膜損傷無し

△=絞り抜け、円筒部の皮膜損傷有り

×=絞り抜けず

##### (2-2) 耐食性

JIS-Z2731による塩水噴霧試験を400時間行い、白錆発生状況を観察した。

＜評価基準＞ ◎=錆発生が全面積の3%未満

○=錆発生が全面積の3%以上10%未満

△=錆発生が全面積の10%以上30%未満

×=錆発生が全面積の30%以上

##### (2-3) 耐薬品性

耐溶剤性または耐アルカリ性試験を行い、前記耐食性の評価を行った。耐溶剤性試験では、トリクレン蒸気3分間浸漬、耐アルカリ性試験では、シリケート系アルカリ脱脂剤=20g/l、60℃、5分浸漬する。

＜評価基準＞ ◎=錆発生が全面積の3%未満

○=錆発生が全面積の3%以上10%未満

△=錆発生が全面積の10%以上で性能劣化なし

×=錆発生が全面積の10%以上で性能劣化あり

#### 【0032】3. 塗工性評価試験

前記試験板の作成条件で、電気亜鉛めっき鋼板にクロメート処理を行なった表面に、表2の供試潤滑性塗料組成物を1g/m<sup>2</sup>の塗膜量になるようにパーコーターで塗布した後乾燥して、塗膜の均一被覆性を目視で評価する。

＜評価基準＞ ◎=均一であり、ピンホールの数が3個/m<sup>2</sup>以下

○=バーの筋模様は薄く認められる

またはピンホールの数が4~10個/m<sup>2</sup>

△=バーの筋模様が濃く認められる

またはピンホールの数が11個/m<sup>2</sup>以上

#### 【0033】4. 試験結果

表-1に潤滑性塗料組成物の成分一覧、表-2に供試潤滑性塗料組成物の水準一覧、表-3に性能結果一覧を示し、実施例と比較例を説明する。表-3でNo.1~17は、亜鉛めっき鋼板にクロメートまたはリン酸塩皮膜を形成させた後、本発明の潤滑性塗料組成物を塗布後乾燥して皮膜を形成させた実施例であり、加工性、耐食性、耐薬品性および塗工性の各性能がいずれも良好である。表-3でNo.18~32は、本発明とは異なる潤滑性塗料組成物を用いた比較例で性能は不十分である。

#### 【0034】

【発明の効果】本発明の潤滑性塗料組成物によって形成される皮膜は、エーテル・エステル骨格を有するウレタン樹脂の伸びと強度および密着性と耐摩耗特性とエポキ

シ樹脂を併用することにより耐食性、耐薬品性および加工性が向上し、特定のワックスの潤滑特性効果およびシリカ(SiO<sub>2</sub>)の大幅な耐食性と加工性向上効果の作用により、強度の成形加工性のすなわち優れた潤滑性を有しかつ耐食性、溶接性、耐汚染性、耐薬品性に優れた\*

\*特性を有する。このため、省工程化、コスト低減および作業環境改善の目的が達成される。

【0035】

【表1】

表-1 潤滑性塗料組成物の成分

1-1) ウレタン樹脂 (a)

	A	B	C	D	特許請求範囲
平均分子量	5000	60000	30000	40000	→ 3000以上
エーテル:エステル (固形分重量比)	0.32:1	0.92:1	0.03:1	8.14:1	→ 0.11:1~ 2.33:1
エーテルのタイプ	ビスフェノールA	ビスフェノールA	ビスフェノールA	ビスフェノールA	
酸価	18	32	28	17	→ 10~50
イソシアネート含有量 (NCO換算重量%)	8	11	9	9	
分散液固形分濃度 (%)	32	30	30	31	

	E	F	G	H
平均分子量	1500	80000	70000	50000
エーテル:エステル (固形分重量比)	0.47:1	0.22:1	0.30:1	0.27:1
エーテルのタイプ	ビスフェノールA	ビスフェノールA	ビスフェノールA	エチレングリコール
酸価	22	4	67	32
イソシアネート含有量 (NCO換算重量%)	15	8	16	11
分散液固形分濃度 (%)	35	30	30	32

	I	J
平均分子量	4500	65000
エーテル:エステル (固形分重量比)	0.54:1	0:1
エーテルのタイプ	プロピレングリコール	-
酸価	28	25
イソシアネート含有量 (NCO換算重量%)	11	10
分散液固形分濃度 (%)	30	35

1-2) エポキシ樹脂 (b)

	K	L	M
骨格	ビスフェノールA	プロピレングリコール グリコール	ウレタン変性
エポキシ当量	450	220	800
水分散方法	強制乳化	水溶性	強制乳化
分散液固形分濃度 (%)	40	100	50

【0036】

【表2】

## 1-3) 他の樹脂

	N	O	P	Q
タイプ	エチレンアクリル	スチレンアクリル	ウレタン変性アクリル	ポリエステル
酸価	40	35	20	45
分散液固形分濃度(%)	30	30	40	30

## 1-4) 潤滑添加物(c)

	イ	ロ	ハ	ニ
骨格	低密度 ポリエチレン	高密度 ポリエチレン	ポリプロピレン	マイクロクリスタリン ワックス
酸化価	0	3	0	10
平均粒径(μm)	1.0	3.0	2.0	4.0
比重	0.92	0.97	0.90	0.88
融点(℃)	115	120	150	89
分散液固形分濃度(%)	35	35	40	40

特許請求範囲

→ 30以下、0

→ 0.1~7.0

→ 70~160

	ホ	ヘ	ト	チ
骨格	低密度 ポリエチレン	高密度 ポリエチレン	部分酸化 ポリラフィンワックス	PTFE
酸化価	50	0	15	0
平均粒径(μm)	0.6	10	2.0	0.3
比重	0.92	0.97	0.86	2.1
融点(℃)	112	118	50	327
分散液固形分濃度(%)	40	35	40	55

## 1-5) シリカ(d)

	リ	ヌ	ル	オ
タイプ	液相コロイド*	液相コロイド*	気相	液相コロイド*
平均粒径(mμm)	20	5	12	40
分散液固形分濃度(%)	20	20	10	20

特許請求範囲

→ 3~30

[0037]

[表3]



## 1-6) その他添加物 (界面活性剤)

	ワ	カ	ヨ
タイプ	アセチレンケ*リコー ルアルコール	フッ素系 界面活性剤	高級アルコール 界面活性剤
付加EO平均モル数	3.5	-	8
表面張力(0.1%) (dyne/cm)	10.5	18.6	27.5
分散液固形分濃度 (%)	100	30	100

## 1-7) その他添加物 (増粘剤)

	タ	レ	ソ
タイプ	アキレンケ*リコー ルウレタン変性	ポリエーテルホ*リ ウレタン	カルボ*キシルメチル セルロース
分子量	8000	10000	180000
分散液固形分濃度 (%)	10	20	10

【0038】

20 【表4】

表-2 供試潤滑性塗料組成物の水準  
2-1) 実施例の組成

		水系潤滑性塗料組成物中の固形分組成 ※1							※2 反応 比率	
		樹脂				潤滑 添加物	シリカ	その他添加物		
		ウレタン (a)	I <sup>o</sup> キ (b)	その他	固形分 比小計 a+b e			活性剤 (f)	増粘剤 (g)	
実 施 例	1	A (0.60)	K (0.07)	—	(0.67)	イ (0.08)	リ (0.25)	—	—	80.7
	2	A (0.66)	L (0.04)	—	(0.70)	ロ (0.10)	ル (0.20)	—	—	85.7
	3	B (0.52)	L (0.10)	—	(0.62)	イ (0.20)	リ (0.18)	—	—	153
	4	B (0.45)	M (0.10)	—	(0.55)	ハ (0.15)	ヌ (0.30)	—	—	48.6
	5	B (0.65)	K (0.10)	—	(0.75)	ニ (0.10)	リ (0.15)	ワ (0.2)	—	59.8
	6	A (0.65)	M (0.05)	—	(0.70)	ロ (0.05)	ル (0.25)	—	タ (0.04)	29.9
	7	A (0.65)	K (0.05)	—	(0.70)	イ (0.10)	ヌ (0.20)	—	レ (0.08)	53.2
	8	A (0.65)	K (0.05)	—	(0.70)	ホ (0.10)	リ (0.20)	—	—	53.2
	9	B (0.64)	L (0.06)	—	(0.70)	ヘ (0.15)	リ (0.15)	—	—	74.6
	10	A (0.62)	K (0.08)	—	(0.70)	イ (0.10)	ヌ (0.20)	カ (0.08)	—	89.2
	11	B (0.60)	K (0.10)	—	(0.70)	ロ (0.08)	リ (0.22)	ヨ (0.3)	—	64.8
	12	B (0.57)	K (0.08)	—	(0.65)	ハ (0.15)	ヌ (0.20)	—	ソ (0.2)	54.6
	13	C (0.57)	K (0.08)	—	(0.65)	イ (0.10)	ヌ (0.25)	—	—	67.2
	14	D (0.60)	K (0.10)	—	(0.70)	イ (0.15)	リ (0.15)	—	—	122
	15	F (0.73)	L (0.02)	—	(0.75)	ニ (0.10)	ル (0.15)	—	—	174
	16	G (0.50)	L (0.10)	—	(0.60)	ハ (0.10)	ヌ (0.15)	—	—	76.0
固形分比 請求範囲		—	—	—	0.50 ~0.85	0.03 ~0.30	0.10 ~0.40	—	—	—

※1 ( )の数値は、全固形分(e)に対する配合固形分重量比

但し、その他添加物は潤滑性塗料組成物全体に対する含有重量%

※2 I<sup>o</sup>キ樹脂中のI<sup>o</sup>キ基のウレタン樹脂中のカキ基に対する反応比率(当量%)

## 2-2) 比較例の組成

		水系潤滑性塗料組成物中の固形分組成 ※1								※2
		樹脂				潤滑 添加物	シリカ	その他添加物		反応 比率
		ウレタン (a)	イソキシ (b)	その他	固形分 比小計 $\frac{a+b}{e}$			活性剤 (f)	増粘剤 (g)	
比 較 例	17	E (0.60)	K (0.10)	—	(0.70)	ハ (0.15)	ル (0.15)	—	—	94.2
	18	H (0.45)	M (0.10)	—	(0.55)	イ (0.15)	リ (0.30)	—	—	48.6
	19	I (0.50)	M (0.10)	—	(0.60)	ロ (0.15)	ヌ (0.25)	—	—	50.0
	20	J (0.55)	M (0.15)	—	(0.70)	ハ (0.10)	リ (0.20)	—	—	76.4
	21	A (0.60)	—	—	(0.60)	イ (0.15)	リ (0.25)	—	—	0.0
	22	—	K (0.10)	N (0.55)	—	ロ (0.10)	ヌ (0.25)	—	—	—
	23	—	K (0.10)	O (0.55)	—	イ (0.15)	リ (0.20)	—	—	—
	24	—	L (0.05)	P (0.65)	—	ロ (0.10)	ル (0.20)	—	—	—
	25	—	—	Q (0.60)	—	イ (0.15)	リ (0.25)	—	—	—
	26	A (0.50)	M (0.10)	—	(0.60)	ト (0.10)	ル (0.30)	—	—	77.8
	27	B (0.55)	K (0.10)	—	(0.65)	チ (0.10)	リ (0.25)	—	—	70.7
	28	A (0.55)	M (0.15)	—	(0.70)	ロ (0.10)	オ (0.20)	—	—	106.1
	29	A (0.35)	K (0.05)	—	(0.40)	イ (0.25)	リ (0.35)	—	—	98.8
	30	A (0.55)	L (0.05)	—	(0.60)	ハ (0.35)	リ (0.10)	—	—	141
	31	B (0.48)	K (0.05)	—	(0.53)	ロ (0.04)	ル (0.43)	—	—	40.5
固形分比 請求範囲		—	—	—	0.50 ～0.85	0.03 ～0.30	0.10 ～0.40	—	—	—

※1 ( )の数値は、全固形分(e)に対する配合固形分重量比

但し、その他添加物は潤滑性塗料全体に対する含有重量%

※2 イソキ樹脂中のイソキ基のウレタン樹脂中のカルキ基に対する反応比率(当量%)

【0040】

【表6】

表-3 性能一覧表

		素材	下地皮膜		塗料組成物		塗装板性能			塗工性
		種類	付着量 (g/m <sup>2</sup> )	種 類	種類	塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	加工性	耐食性	耐薬品性	
実 施 例	1	EG	0.06	加メート	1	1.0	◎	◎	◎	○
	2	↑	↑	↑	2	↑	◎	◎	◎	○
	3	↑	↑	↑	3	↑	○	◎	◎	○
	4	↑	↑	↑	4	↑	◎	◎	◎	○
	5	↑	↑	↑	5	↑	◎	◎	◎	◎
	6	↑	↑	↑	6	↑	◎	◎	◎	◎
	7	↑	↑	↑	7	↑	◎	◎	◎	◎
	8	↑	↑	↑	8	↑	○	○	○	○
	9	↑	↑	↑	9	↑	○	○	○	○
	10	↑	↑	↑	10	↑	◎	○	○	○
	11	↑	↑	↑	11	↑	◎	○	○	○
	12	↑	↑	↑	12	↑	◎	○	○	○
	13	↑	↑	↑	13	↑	○	○	○	○
	14	↑	↑	↑	14	↑	○	◎	◎	○
	15	↑	↑	↑	15	↑	○	○	○	○
	16	↑	↑	↑	16	↑	◎	◎	○	○
	17	↑	1.90	リ/酸塩	1	↑	◎	○	○	○
比 較 例	18	EG	0.06	加メート	17	↑	×	△	△	○
	19	↑	↑	↑	18	↑	○	△	△	○
	20	↑	↑	↑	19	↑	△	×	×	○
	21	↑	↑	↑	20	↑	△	×	×	○
	22	↑	↑	↑	21	↑	△	△	×	○
	23	↑	↑	↑	22	↑	△	△	×	○
	24	↑	↑	↑	23	↑	×	×	×	○
	25	↑	↑	↑	24	↑	△	△	×	○
	26	↑	↑	↑	25	↑	×	△	×	○
	27	↑	↑	↑	26	↑	△	○	○	○
	28	↑	↑	↑	27	↑	×	○	○	○
	29	↑	↑	↑	28	↑	△	△	△	○
	30	↑	↑	↑	29	↑	△	△	△	○
	31	↑	↑	↑	30	↑	△	△	△	○
	32	↑	↑	↑	31	↑	×	△	△	○

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 D 175/06

PHX

8620-4J

C 1 0 M 111/06

9159-4H

// C 1 0 M 173/02

9159-4H

(C 1 0 M 111/06

107:02

107:44

107:32

103:06)

G 9159-4H

C 1 0 N 20:00

A 8217-4H

20:04

20:06

Z 8217-4H

30:06

30:12

(72)発明者 木下 康弘  
東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本  
パーカライジング株式会社内

(72)発明者 斎藤 勝士  
君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君  
津製鐵所内

(72)発明者 勝見 俊之  
君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君  
津製鐵所内

(72)発明者 宮内 優二郎  
君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君  
津製鐵所内